

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001798

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-182300
Filing date: 21 June 2004 (21.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09.2.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 6月21日
Date of Application:

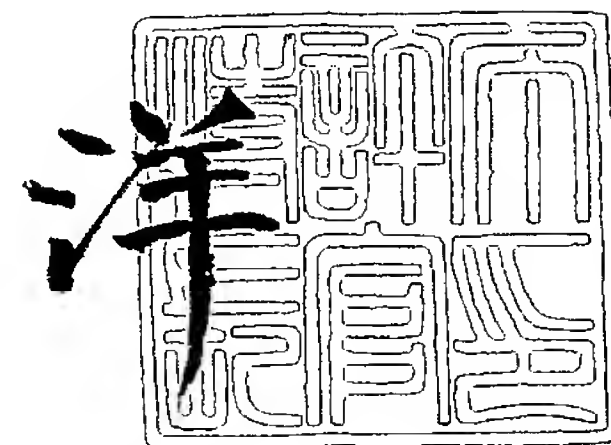
出願番号 特願2004-182300
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-182300]

出願人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2004年12月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 J20035B1
【提出日】 平成16年 6月21日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03F 7/022
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 平山 拓
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 塩野 大寿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 松宮 祐
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
 内
 【氏名】 木下 洋平
【特許出願人】
 【識別番号】 000220239
 【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100106909
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 棚井 澄雄
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094400
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106057
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 柳井 則子
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 45043
 【出願日】 平成16年 2月20日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008707
 【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0117103	

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

2 以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が 300～2500 である多価フェノール化合物 (x) における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている保護体 (X1) を含有してなるパターン形成材料用基材であって、該基材中、前記多価フェノール化合物 (x) における前記フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されていない未保護体 (X2) の割合が 60 質量%以下であることを特徴とするパターン形成材料用基材。

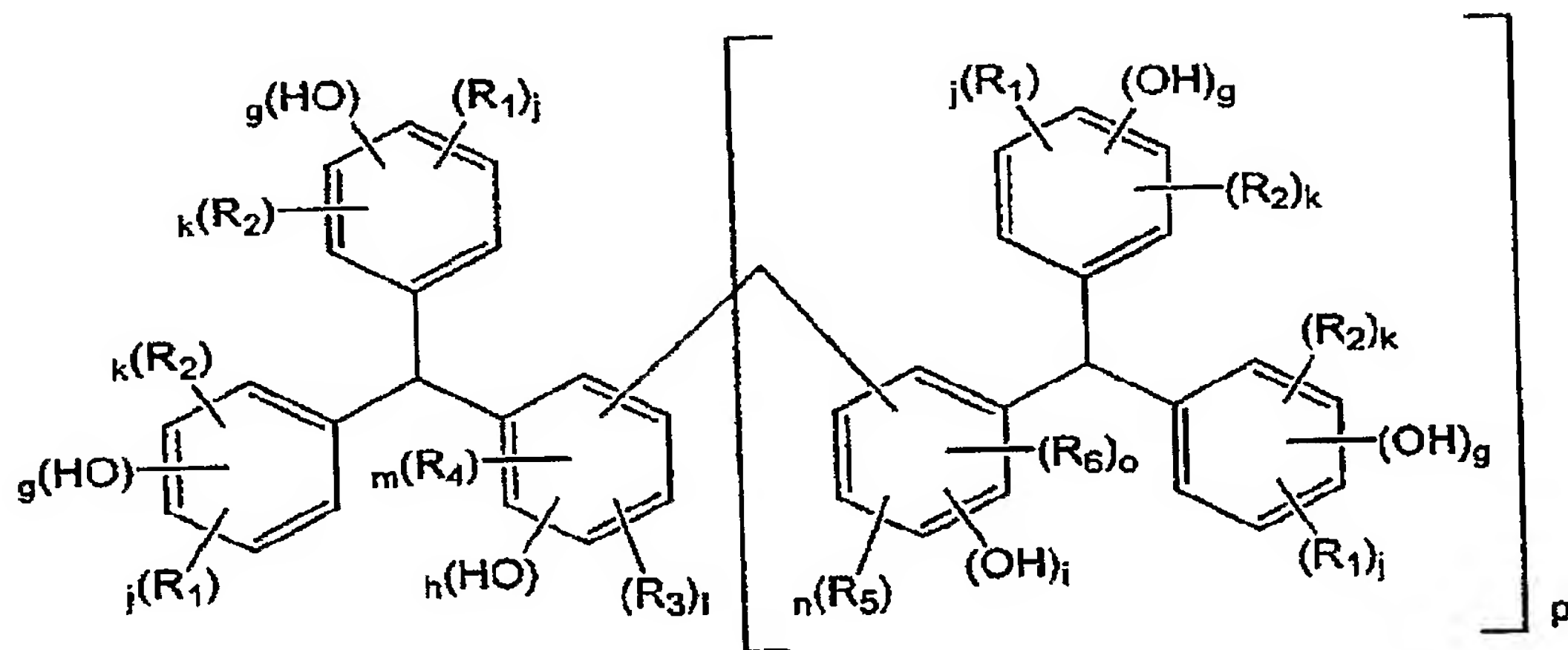
【請求項 2】

前記多価フェノール化合物 (x) の分子量の分散度 (M_w/M_n) が 1.5 以下である請求項 1 記載のパターン形成材料用基材。

【請求項 3】

前記多価フェノール化合物 (x) が、下記一般式 (I)

【化 1】



[式中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立に炭素数 1～10 のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく； g 、 j はそれぞれ独立に 1 以上の整数であり、 k は 0 または 1 以上の整数であり、かつ $g + j + k$ が 5 以下であり； h は 1 以上の整数であり、 l 、 m はそれぞれ独立に 0 または 1 以上の整数であり、かつ $h + l + m$ が 4 以下であり； i は 1 以上の整数であり、 n 、 o はそれぞれ独立に 0 または 1 以上の整数であり、かつ $i + n + o$ が 4 以下であり； p は 0 または 1 である] で表される化合物である請求項 1 または 2 記載のパターン形成材料用基材。

【請求項 4】

酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記基材成分 (A) が、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のパターン形成材料用基材であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

さらに、含窒素有機化合物 (D) を含有する請求項 4 記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレバークし、選択的に露光した後、PEB (露光後加熱) を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】パターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、極紫外線やX線などについても検討が行われている。

また、微細な寸法のパターンを形成可能なパターン形成材料の1つとして、膜形成能を有する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する化学増幅型レジストが知られている。化学増幅型レジストには、露光によりアルカリ可溶性が低下するネガ型と、露光によりアルカリ可溶性が増大するポジ型とがある。

レジスト等のパターン形成材料の主たる基材成分としては、従来、質量平均分子量が約5000以上のポリマーが用いられている。

【0003】

しかし、このようなパターン形成材料を用いてパターンを形成した場合、パターンの上面や側壁の表面に荒れ（ラフネス）が生じる問題がある。

このようなラフネスは、従来はあまり問題となっていなかった。しかし、近年、半導体素子等の急激な微細化に伴い、いっそうの高解像度、例えば寸法幅90nm以下の解像度が求められており、それに伴って、ラフネスが深刻な問題となってきた。例えばラインパターンを形成する場合、パターン側壁表面の荒れ、すなわちLER（ラインエッジラフネス）により、形成される線幅にばらつきが生じるが、その線幅のばらつきの管理幅は、寸法幅の10%程度以下とすることが望まれており、パターン寸法が小さいほどLERの影響は大きい。例えば90nm程度の寸法を持つラインパターンを形成する場合、その線幅のばらつきの管理幅は、10nm程度以下とすることが望まれている。

しかし、一般的に基材として用いられているポリマーは、一分子当たりの平均自乗半径が数nm前後と大きく、上記の管理幅はポリマー数個分程度の幅でしかない。そのため、基材成分としてポリマーを使う限り、LERの低減は非常に困難である。

【0004】

一方、基材として、水酸基等のアルカリ可溶性基を有し、その一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護された低分子材料を用いることが提案されている（例えば特許文献1，2参照）。このような低分子材料は、低分子量であるが故に自乗平均半径が小さく、LER増大への寄与は小さいものと予想される。

【特許文献1】特開2002-099088号公報

【特許文献2】特開2002-099089号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、これらの低分子材料を使用しても、LERを十分に改善することは困難であり、LERのさらなる低減が求められている。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、LERの低減されたパターンが形成できるパターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

すなわち、本発明の第1の態様は、2以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が300～2500である多価フェノール化合物(x)における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている保護体(X1)を含有してなるパターン形成材料用基材であって、該基材中、前記多価フェノール化合物(x)における前記フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されていない未保護体(X2)の割合が60質量%以下であることを特徴とするパターン形成材料用基材である。

前記基材成分（A）が、前記パターン形成材料用基材であることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

【 0 0 0 7 】

【発明の効果】

【0008】

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

《パターン形成材料用基材》

ここで、多価フェノール化合物（ x ）は、酸解離性溶解抑制基で保護される前のものであり、酸解離性溶解抑制基で保護されたものは保護体（ $X1$ ）であり、保護されていないものは未保護体（ $X2$ ）であり、本発明のパターン形成材料用基材は、保護体（ $X1$ ）を含み、未保護体（ $X2$ ）が60質量%以下であることが必要である。

【 0 0 1 0 】

＜多価フェノール化合物（x）＞

ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフ

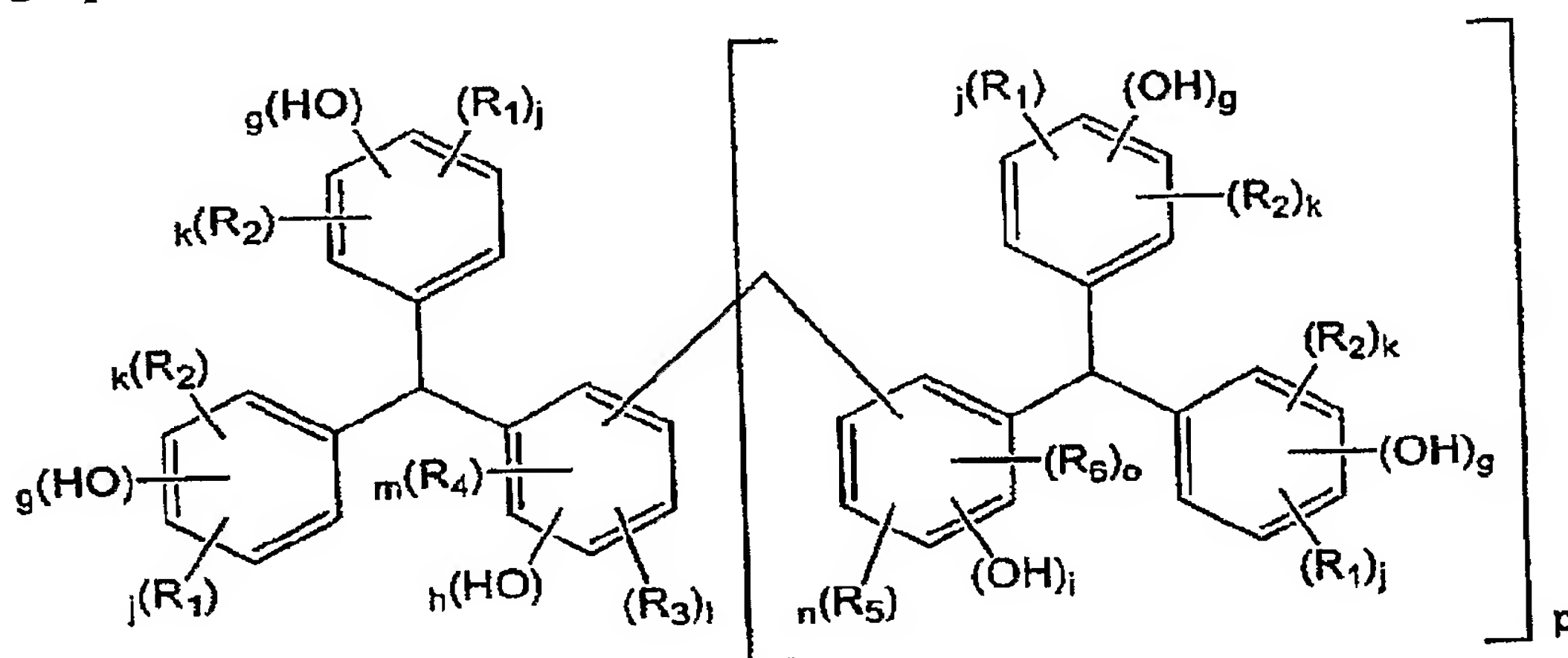
エニル) - 2 - (2', 3', 4' - トリヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 5 - ジメチルフェニル) - 3, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 3, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) - 3, 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル) - 3 - ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4 - ヒドロキシ - 2, 3, 5 - トリメチルフェニル) - 4 - ヒドロキシフェニルメタン、1 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) イソプロピル] - 4 - [1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、フェノール、m - クレゾール、p - クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の4核体などが挙げられる。

【0011】

本発明においては、特に、下記一般式 (I) で表される多価フェノール化合物が、本発明の効果に優れることから、好ましい。

【0012】

【化1】



【0013】

上記式中、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状または環状の、炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 の低級アルキル基、5 ~ 6 の環状アルキル基または芳香族炭化水素基である。該アルキル基または芳香族炭化水素基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。

g, j はそれぞれ独立に 1 以上、好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、 k は 0 または 1 以上、好ましくは 2 を超えない整数であり、かつ $g + j + k$ が 5 以下である。

h は 1 以上、好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、 l, m はそれぞれ独立に 0 または 1 以上、好ましくは 2 を超えない整数であり、かつ $h + l + m$ が 4 以下である。

i は 1 以上、好ましくは 1 ~ 2 の整数であり、 n, o はそれぞれ独立に 0 または 1 以上、好ましくは 2 を超えないの整数であり、かつ $i + n + o$ が 4 以下である。

p は 0 または 1 であり、好ましくは 1 である。

これらの中でも、 R_1 がシクロアルキル基であり、 j の数が 1、かつ R_2 が低級アルキル基であり、 k の数が 1、かつ g の数が 1 のものが、好ましい。

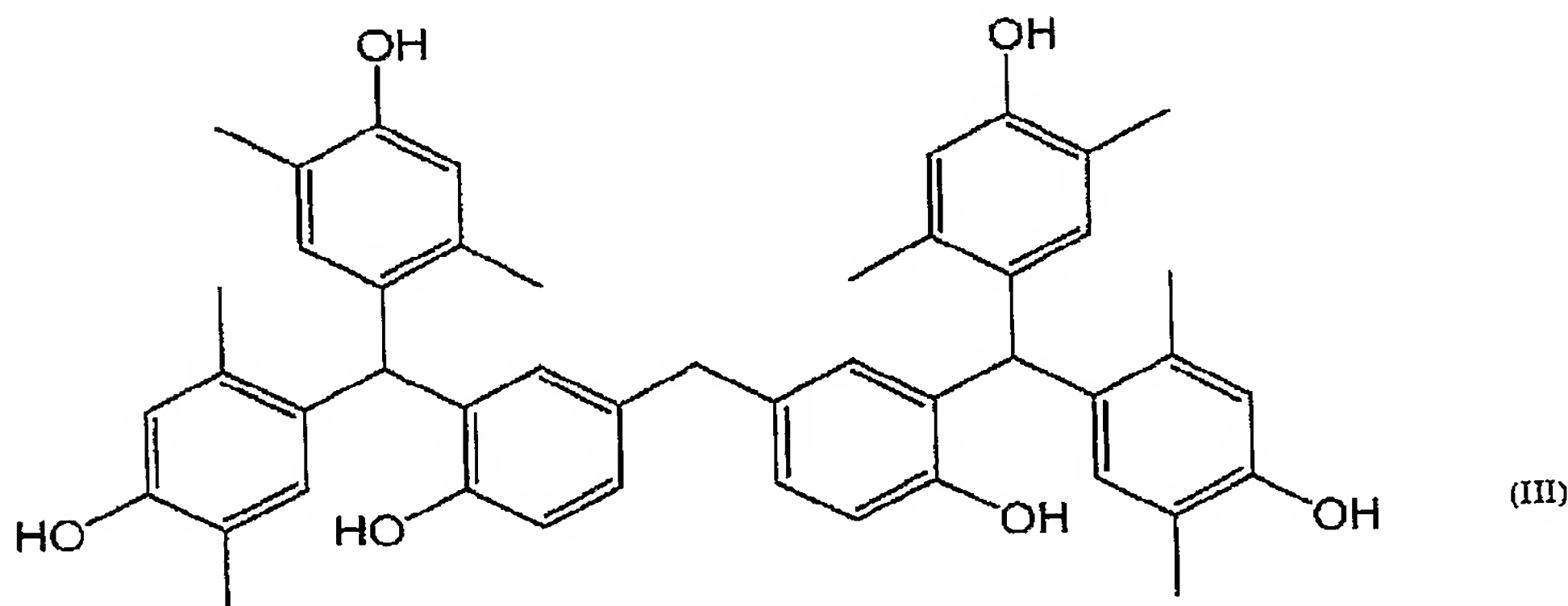
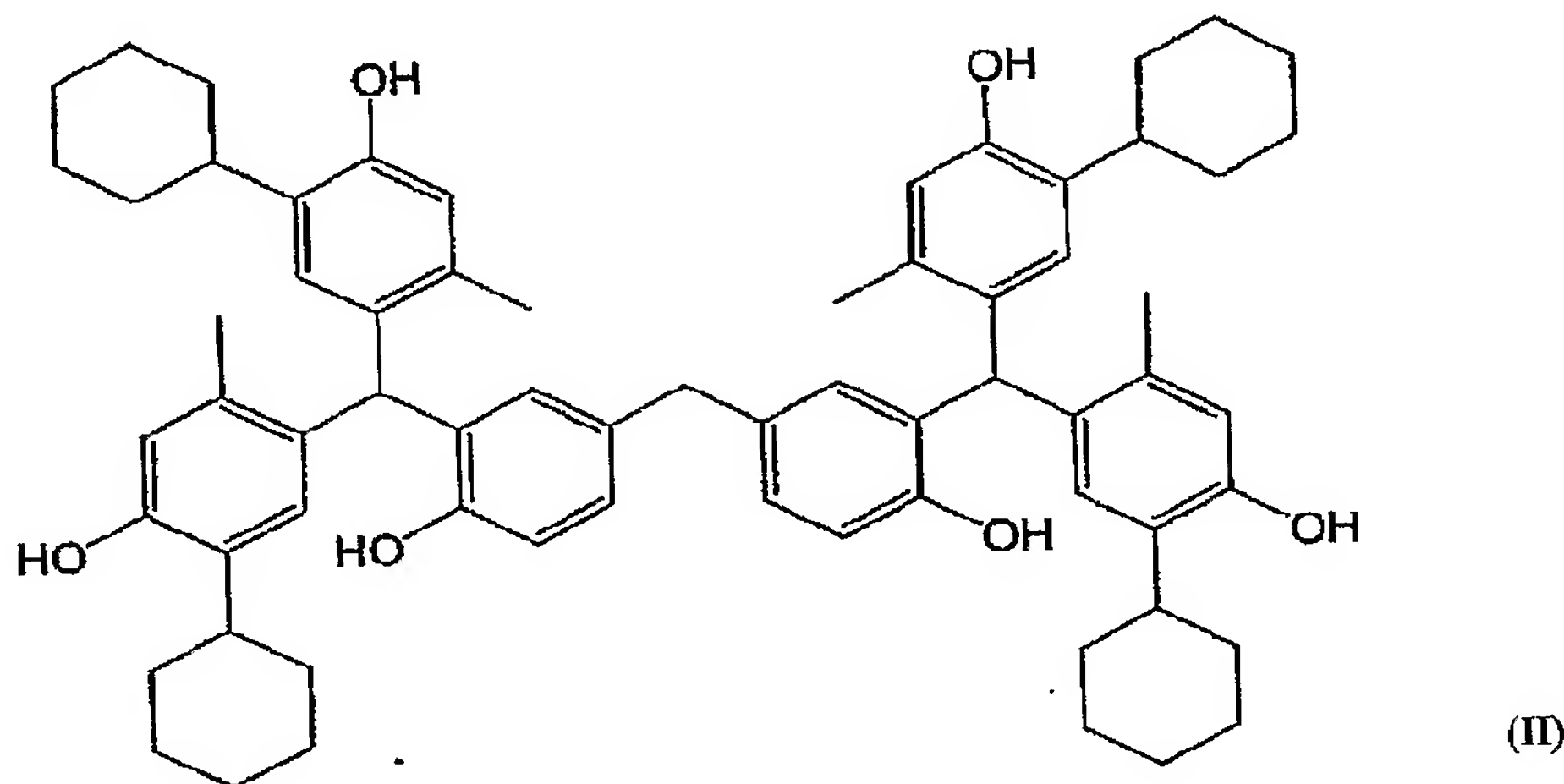
さらに、好ましくは、 R_1 がシクロヘキシル基であり、 j の数が 1、かつ R_2 が低級アルキル基であり、 k の数が 1、かつ g の数が 1 であり、かつ l と m と n と o が 0 であり、 h と i がともに 1 である化合物が、LER の低減された高解像性で微細なパターンが形成できるので好ましい。

【0014】

上記一般式 (I) で表される多価フェノール化合物のなかでも、最も好ましいものは、下記式 (II) 又は (III) で表される多価フェノール化合物である。

【0015】

【化 2】



【0016】

本発明において、多価フェノール化合物 (x) は、分子量が 300~2500 である必要があり、好ましくは 450~1500、より好ましくは 500~1200 である。分子量が上限値以下であることにより、LER の低減効果が充分なものとなる。また、解像性も向上する。また、下限値以上であることにより、良好なプロファイル形状のレジストパターンが形成できる。

【0017】

また、多価フェノール化合物 (x) は、分子量の分散度 (M_w/M_n) が 1.5 以下であると、さらに本発明の効果に優れるため、好ましい。これは、多価フェノール化合物 (x) の分子量分布が狭いほど、各保護体および未保護体のアルカリ溶解性が比較的均一になるためと考えられる。分散度は小さいほど好ましく、より好ましくは 1.4 以下、最も好ましくは 1.3 以下である。なお、当該基材に用いられる多価フェノール化合物 (x) が 1 種単独である場合、分散度は 1 である。

分散度は、最終目的生成物である多価フェノール化合物 (x) を合成後、反応副生成物や不純物を精製除去したり、分子量分別処理等の公知の方法により不要な分子量部分を除去して調節することができる。

分散度は、一般的に用いられているポリマーの質量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) の測定方法、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー等により M_w および M_n を測定し、 M_w/M_n 比を求めることにより算出できる。

【0018】

<保護体 (X1)>

保護体 (X1) は、上記多価フェノール化合物 (x) のフェノール性水酸基の水酸基の一部または全部を酸解離性溶解抑制基で置換することにより保護したものである。

酸解離性溶解抑制基としては、特に制限はなく、K r F や A r F 用の化学増幅型レジスト組成物に用いられるヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ) アクリル酸系樹脂等において提案されているもののなかから適宜選択して用いることができる。

具体的には、鎖状アルコキシアルキル基、第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基及び環状エーテル基等が挙げられる。

【0019】

鎖状アルコキシアルキル基としては、1-エトキシエチル基、1-エトキシメチル基、1-メトキシメチルエチル基、1-メトキシメチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基等が挙げられる。

第3級アルキルオキシカルボニル基としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基等が挙げられる。

第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などのような鎖状第3級アルキル基、2-メチルーアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基などのような脂肪族多環式基を含む第3級アルキル基等が挙げられる。

第3級アルコキシカルボニルアルキル基としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

環状エーテル基としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

これらの中でも、解離性に優れ、保護体 (X1) の均一性を高め、LERを向上させることが可能な点から、鎖状アルコキシアルキル基が好ましく、1-エトキシエチル基や1-エトキシメチル基がより好ましい。

【0020】

また、保護体 (X1) 中に、酸解離性溶解抑制基により保護されているフェノール性水酸基の数 (保護数) が異なる複数の多価フェノール化合物 (以下、異性体ということがある) が含まれている場合、各異性体の保護数が近いほど、本発明の効果に優れ、好ましい。

【0021】

パターン形成材料用基材中、保護体 (X1) の割合は、40質量%超であることが好ましく、50質量%超であることがより好ましく、80質量%超がさらに好ましく、最も好ましくは100質量%である。

【0022】

<未保護体 (X2)>

未保護体 (X2) は、上記多価フェノール化合物 (x) のフェノール性水酸基の水酸基が酸解離性溶解抑制基により全く保護されていないものであり、本発明のパターン形成材料用基材中、未保護体 (X2) の割合は60質量%以下である必要がある。未保護体 (X2) の割合は少ないほど好ましく、より好ましくは50質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下であり、最も好ましくは0質量%である。未保護体 (X2) が60質量%以下であることにより、パターンを形成した際、LERを低減できる。また、解像性

にも優れる。

【0023】

パターン形成材料用基材は、保護体(X1)を、例えば、一種または2種以上の多価フェノール化合物(x)について、そのフェノール性水酸基の全部または一部を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法等により製造した後、未保護体(X2)をゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)により分取することや上記酸解離性溶解抑制基で保護する方法の条件によって(X2)の割合を60質量%以下とすることによって製造できる。

また、保護体(X1)において、各異性体の保護数は、上記酸解離性溶解抑制基で保護する方法の条件により調節できる。

パターン形成材料用基材中の保護体(X1)と保護体(X1)における各異性体、および未保護体(X2)の割合は、逆相クロマトグラフィー等の手段により測定することができる。

また、パターン形成材料用基材中のフェノール性水酸基の保護率、すなわち、酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール性水酸基および保護されていないフェノール性水酸基の合計量に対する酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール性水酸基の割合は、解像性、LER低減効果を考慮すると、5～50モル%が好ましく、7～30モル%がより好ましい。

【0024】

本発明のパターン形成材料用基材は、後述するポジ型レジスト組成物の基材として好適である。

【0025】

《ポジ型レジスト組成物》

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分(A)(以下、(A)成分ということがある。)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分ということがある。)とを含む。

前記(A)成分においては、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成において、該ポジ型レジスト組成物からなるレジスト膜を選択的に露光すると、または露光に加えて露光後加熱すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

【0026】

<(A)成分>

(A)成分は、前記本発明のパターン形成材料用基材(以下、多価フェノール系基材(A1)という)である。

本発明のポジ型レジスト組成物における(A)成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚に応じて調整すればよい。一般的には、固形分濃度にして、3～25質量%、より好ましくは10～20質量%である。

【0027】

<(B)成分>

本発明において、(B)成分は、従来の化学増幅型レジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類などのジアゾメタン系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

【0028】

オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

【0029】

オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

【0030】

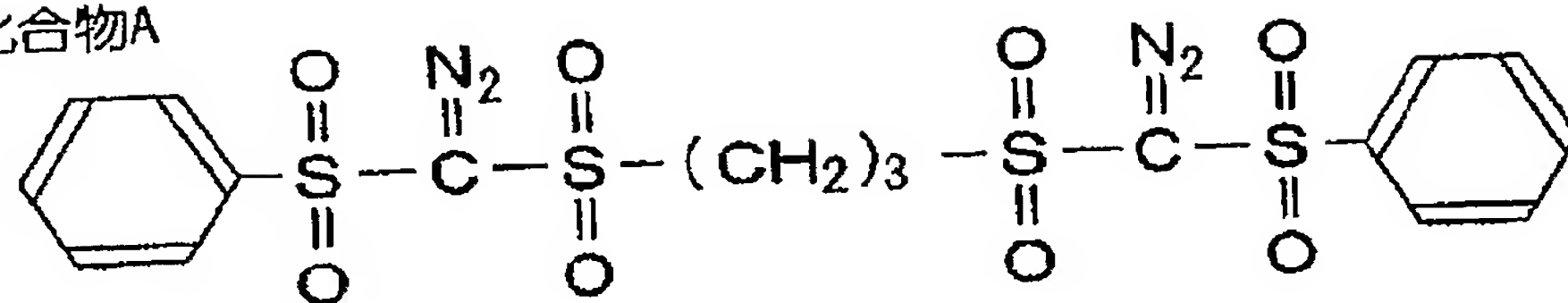
ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す構造をもつ1,3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A、分解点135℃)、1,4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物B、分解点147℃)、1,6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物C、融点132℃、分解点145℃)、1,10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物D、分解点147℃)、1,2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン(化合物E、分解点149℃)、1,3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物F、分解点153℃)、1,6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物G、融点109℃、分解点122℃)、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物H、分解点116℃)などを挙げるができる。

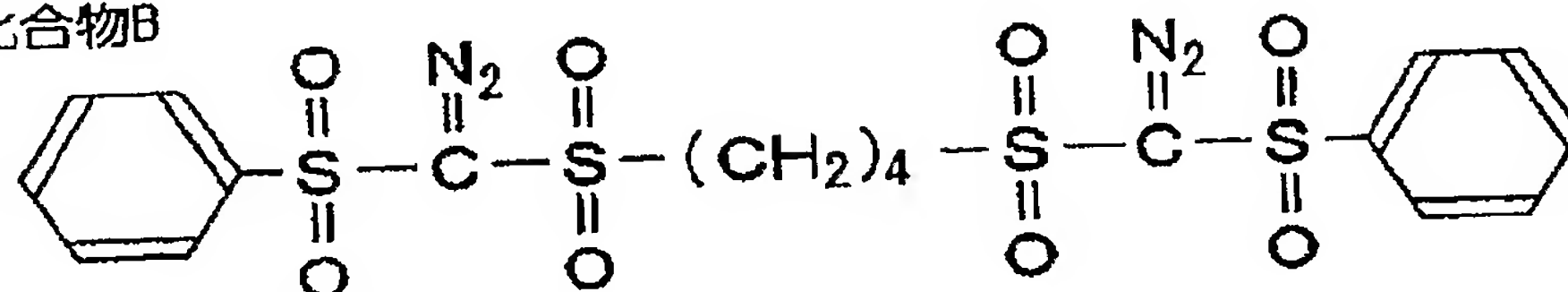
【0031】

【化3】

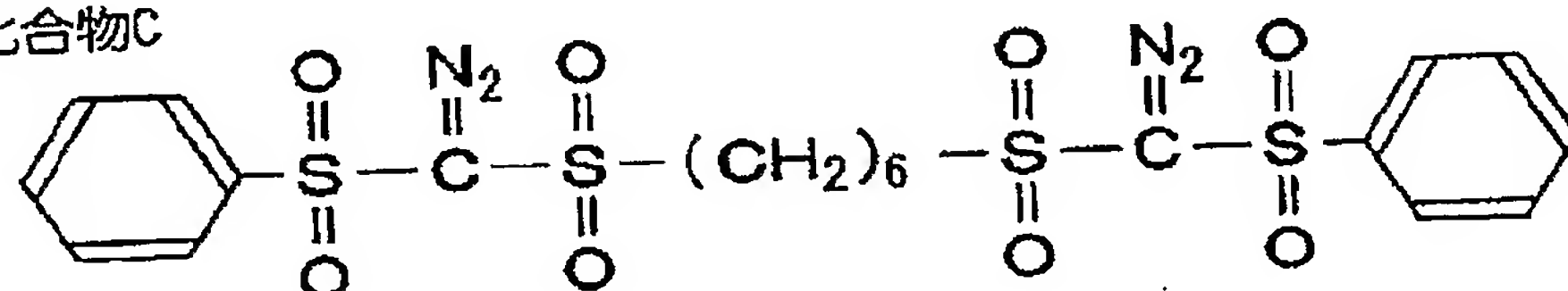
化合物A



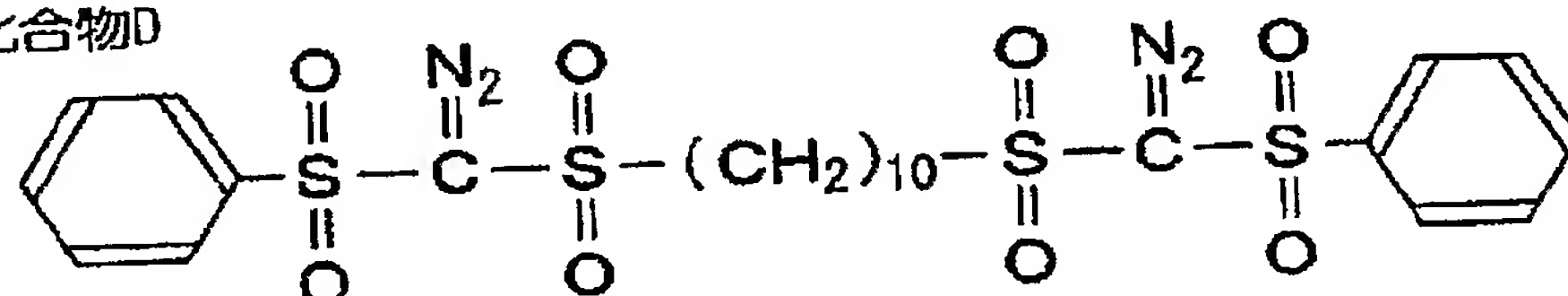
化合物B



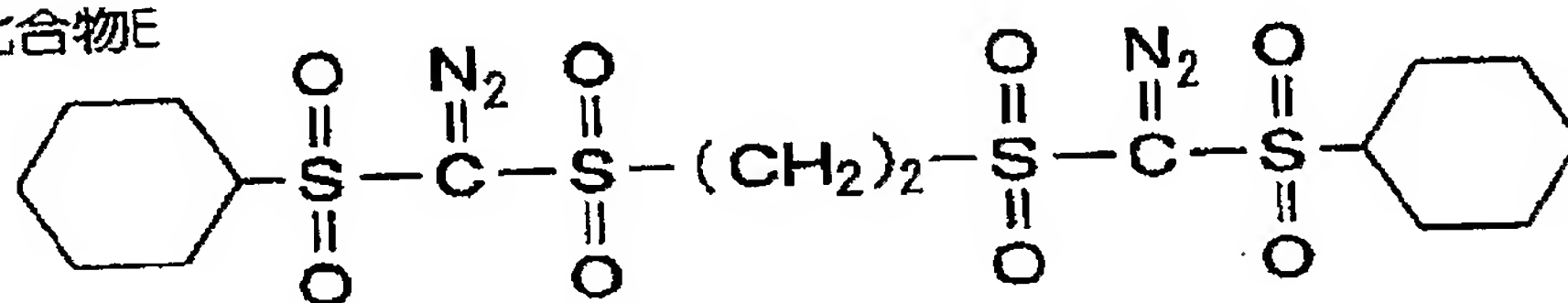
化合物C



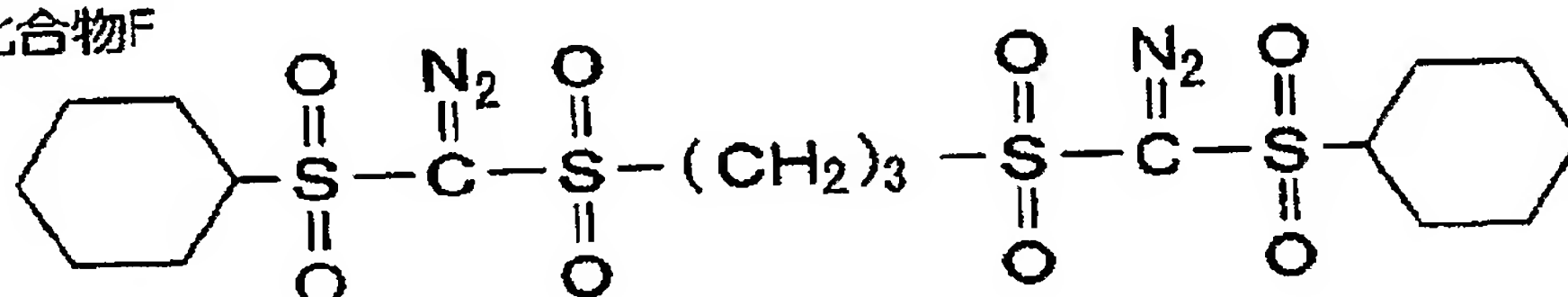
化合物D



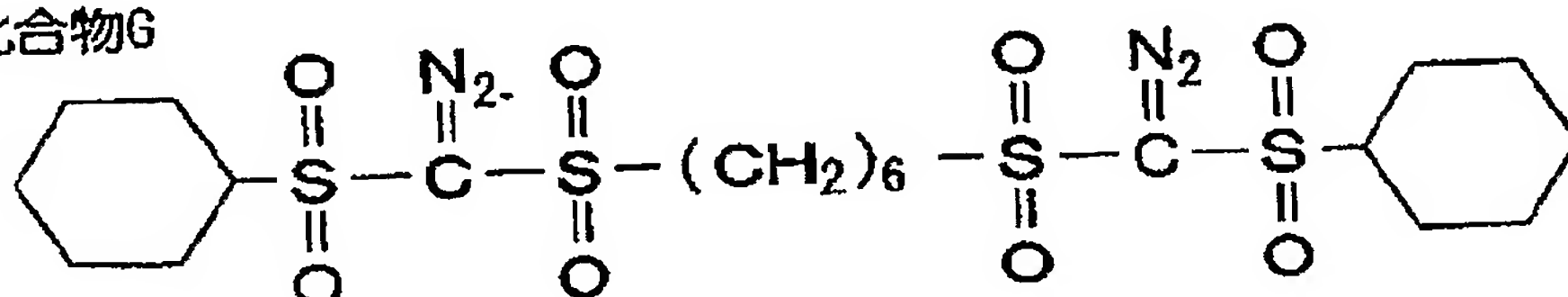
化合物E



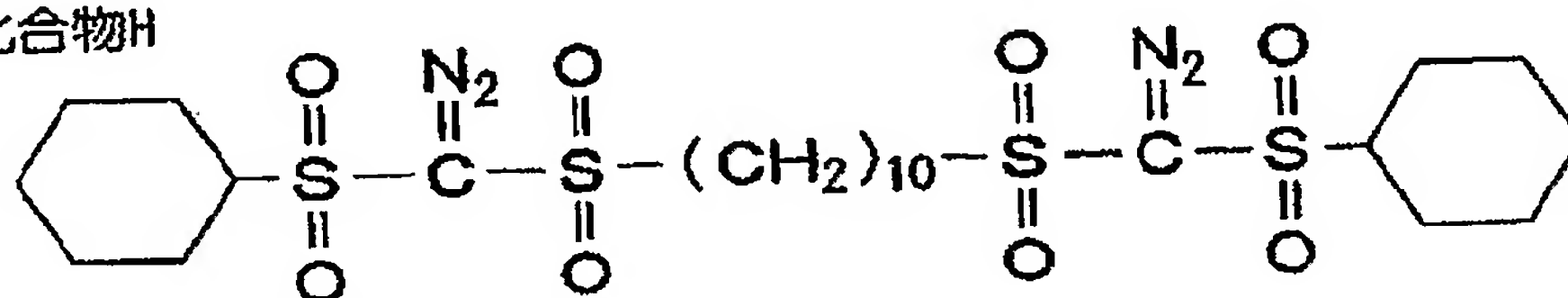
化合物F



化合物G



化合物H



【0032】

(B) 成分としては、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B) 成分の含有量は、(A) 成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われないお

それがあり、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

【0033】

<有機溶剤 (C)>

本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した (A) 成分、(B) 成分、および後述する任意の各成分を、有機溶剤 (C) に溶解させて製造することができる。

有機溶剤 (C) としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを 1 種または 2 種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、γ-ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル (EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。

これらの有機溶剤 (C) は単独で用いてもよく、2 種以上の混合溶剤として用いてもよい。

また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましいが、その配合比は、PGMEA と極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは 1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2 の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤として EL を配合する場合は、PGMEA : EL の質量比が好ましくは 2 : 8 ~ 8 : 2、より好ましくは 3 : 7 ~ 7 : 3 であると好ましい。

また、有機溶剤 (C) として、その他には、PGMEA 及び EL の中から選ばれる少なくとも 1 種と γ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは 70 : 30 ~ 95 : 5 とされる。

有機溶剤 (C) の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度 2 ~ 20 質量%、好ましくは 5 ~ 15 質量% の範囲内とされる。

【0034】

<(D) 成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物 (D) (以下、(D) 成分という) を配合させることができる。

この (D) 成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いればよいが、アミン、特に第 2 級脂肪族アミンや第 3 級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、脂肪族アミンとは炭素数 15 以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第 2 級や第 3 級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第 3 級アルカノールアミンや、トリ-n-オクチルアミンのような第 3 級アミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D) 成分は、(A) 成分 100 質量部に対して、通常、0.01 ~ 5.0 質量部の範囲で用いられる。

【0035】

< (E) 成分 >

また、前記 (D) 成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体 (E) (以下、(E) 成分という) を含有させることができる。なお、(D) 成分と (E) 成分は併用することもできるし、いずれか 1 種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E) 成分は、(A) 成分 100 質量部当たり 0.01 ~ 5.0 質量部の割合で用いられる。

【0036】

< その他の任意成分 >

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

付加的樹脂としては、例えば、例えば従来の化学増幅型の KrF 用ポジ型レジスト組成物、ArF 用ポジ型レジスト組成物等のベース樹脂として提案されているものが挙げられ、レジストパターン形成時に用いる露光光源の種類に応じて適宜選択できる。付加的樹脂の割合は、本発明の効果を損なわない範囲とし、ポジ型レジスト組成物の総固形分に対し、20 質量%以下であることが好ましく、10 質量%以下であることがより好ましい。

【0037】

< レジストパターン形成方法 >

本発明のポジ型レジスト組成物を用いて、例えば以下の様なレジストパターン形成方法によりレジストパターンを形成することができる。

すなわち、まずシリコンウエーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピンナーなどで塗布し、80 ~ 150℃の温度条件下、プレベークを40 ~ 120秒間、好ましくは60 ~ 90秒間施し、これに例えば電子線描画装置などにより、電子線や極紫外線等を選択的に露光する。すなわちマスクパターンを介して露光する、またはマスクパターンを介さずに電子線を直接照射して描画した後、70 ~ 150℃の温度条件下、PEB (露光後加熱) を40 ~ 500秒間、好ましくは60 ~ 400秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1 ~ 10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV (極紫外線)、VUV (真空紫外線)、EB (電子線)、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特に、本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、EBおよびEUV、特にEBに対して有効である。

【0038】

上述のように、本発明のパターン形成材料用基材および多価フェノール系基材 (A1) を基剤成分として含有するポジ型レジスト組成物により、LERの低減された高解像性の

微細なパターンが形成できる。

L E R が低減される理由としては、定かではないが、以下の理由が考えられる。すなわち、レジストパターンを形成した際のレジスト膜表面における荒れ (L E R) は、例えば以下の 1.、2. のような、レジスト膜の基材成分を構成するマトリクス分子ごとのアルカリ現像液に対する溶解性のばらつきにその原因のひとつを求めることができる。

1. 酸解離性溶解抑制基で部分あるいは全保護されたアルカリ可溶性基を有するマトリクス分子を含有する基材中、各マトリクス分子が有する酸解離性溶解抑制基の数や、未保護のアルカリ可溶性基の数、各マトリクス分子の分子量分布の広さ (多分散) などがもたらす、基材自体のアルカリ溶解性のばらつき

2. 露光時に化学増幅型アルカリ可溶性マトリクスに付加された酸解離性保護基の脱保護反応のばらつき

【0039】

このような考えに基づいたとき、従来よりレジストの基材成分として用いられているポリマーの場合、少なくとも上記要因のうちの 1. を制御することが困難である。すなわち、ポリマーは、重合などの手法により得られるが、得られるポリマーの分子量を均一にすることは非常に困難である。例えば比較的均一な分子量分布のポリマーが得られるプロセスとしてリビング重合があるが、リビング重合を適用するためには、使用できるモノマーの骨格、重合溶媒などに多くの制限があり、実際には、均一な分子量のポリマーを得ることは困難である。さらに、通常パターン形成材料に使用されるポリマーとしては、構造やアルカリ可溶性等の機能性が異なる 2 種類以上のモノマーを用いた共重合体が用いられているが、異なる側鎖構造を有するモノマーを各共重合体に均一に導入すること、すなわち得られる共重合体のモノマー組成を、各共重合体ごとに完全に一致させること、および各共重合体中での各モノマーの分布を均一にすることは極めて困難である。

このように、ミクロな視点で見た場合に分子量分布やモノマー組成比が不均一であるポリマーをパターン形成材料の基材として用いるために、リソグラフィ過程において多くの問題が生じると考えられる。例えば、レジスト膜を形成するためのスピンコーティング過程において、親水性の高いポリマー同士、疎水性の高いポリマー同士がそれぞれドメインを形成したり、露光部と未露光部と界面において、発生した酸による酸解離性溶解抑制基の解離 (脱保護反応) が進行する際の進行度が均一でなく、脱保護反応後の各ポリマーのアルカリ溶解性にばらつきが生じ、レジスト膜の溶解速度にもばらつきが生じる。

そして、このようなレジスト中の各ポリマーの溶解性のわずかな差が L E R を増大させてしまう。したがって、L E R を低減するためには各ポリマーのアルカリ溶解挙動を制御しなければならないが、上述のように、ポリマー自体のアルカリ溶解性を均一にすることは難しく、L E R の低減は困難である。

【0040】

また、上述した特許文献 1, 2 等において提案されている低分子材料の場合、ポリマーに比べて自乗平均半径が小さい点で L E R を増大させにくいと考えられるが、保護体と未保護体間のアルカリ溶解性の差については全く考慮されておらず、そのため、L E R を十分に低減させることができなかつたと考えられる。

【0041】

これに対し、本発明のパターン形成材料用基材は 特定の分子量範囲内の多価フェノール化合物 (x) のフェノール性水酸基 (アルカリ可溶性基) を酸解離性溶解抑制基で保護した保護体 (X 1) を含み、未保護体 (X 2) の割合を所定量以下とすることにより、全体アルカリ溶解性が比較的均一となっており、それによって L E R が改善されることが考えられる。

また、特定範囲の低分子であるが故に、一分子内のアルカリ可溶性基の保護数が少数であっても、基材全体としては十分な保護数となるため、露光後の溶解コントラストを十分に得ることができ、解像性も向上する。

さらに、本発明においては、現在のリソグラフィプロセスにおいて問題となっている問題の 1 つであるディフェクト (現像欠陥) も改善される。すなわち、ディフェクトは、様

々な要因により様々な状態で現出するものであるが、レジスト組成物中、さらに言えば基材中の、極度に溶解挙動の異なるポリマーが主たる原因の一つとして認識されている。現行のポリマー系で言えば、アルカリ溶解性を持たない非酸解離性溶解抑制基を有するモノマーが高い割合で導入されたようなポリマーは、露光部においても酸による極性変化度合いが極端に低く、現像のこりとして観察されたり、あるいは周りの高分子が溶解するために現像プロセス中に一度は溶解してもその後の純水によるリンスプロセスへの移行の際に再析出してレジスト薄膜表面に付着することなどが予想される。しかし、本発明においては、上述したように、材料中の各分子のアルカリ溶解性が比較的均一であるため、ディフェクトについても改善されると考えられる。

【実施例】

【0042】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[製造例1]

上記式(I I)で表される多価フェノール化合物(分子量981:以下、MBSAと略す)、10gをテトラヒドロフラン33gに溶解し、これにエチルビニルエーテル1.8gを添加して攪拌しながら室温にて12時間反応させた。反応終了後、水/酢酸エチル系にて抽出精製を行った。これによりパターン形成材料用基材(a1)10.1gを得た。

【0043】

得られたパターン形成材料用基材について、J E O L社製の400MHzのプロトンNMRにより、パターン形成材料用基材中のフェノール性水酸基の数および1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数を測定し、パターン形成材料用基材の保護率(モル%)を求めたところ、19.9モル%であった。なお、該保護率は、 $\{1\text{-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数} / (\text{フェノール性水酸基の数} + 1\text{-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数})\} \times 100$ である。

また、高速液体クロマトグラフィ(アジレント社製;HP-1100)により、MBSAの6つのフェノール性水酸基が全く保護されていない未保護体、フェノール性水酸基のうち1つが保護されている1保護体、2つが保護されている2保護体、およびその他の保護体(3~6保護体)の存在比(質量%)を測定した。

その結果を表1に示す。

【0044】

[製造例2]

製造例1において、エチルビニルエーテルの量を代えた以外は、ほぼ同様にして、MBSAにエチルビニルエーテルを付加させて、パターン形成材料用基材(a2)を得た。次いで、製造例1と同様に求めた保護率(モル%)は17.1モル%であった。

また、同様な高速液体クロマトグラフィによる分析により、MBSAの6つのフェノール性水酸基が全く保護されていない未保護体、フェノール性水酸基のうち1つが保護されている1保護体、2つが保護されている2保護体、およびその他の保護体(3~6保護体)の存在比(質量%)を測定した。

その結果を表1に示す。

【0045】

[製造例3]

上記式(I I I)で表される多価フェノール化合物(分子量708:以下、MBSA-2と略す)、10gをテトラヒドロフラン33gに溶解し、これにエチルビニルエーテル4.9gを添加して攪拌しながら室温にて12時間反応させた。反応終了後、水/酢酸エチル系にて抽出精製を行った。これによりパターン形成材料用基材(a3)を得た。

【0046】

得られたパターン形成材料用基材について、J E O L社製の400MHzのプロトンNMRにより、パターン形成材料用基材中のフェノール性水酸基の数および1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数を測定し、パターン形成材料用基材の保護率

(モル%)を求めたところ、50.1モル%であった。なお、該保護率は、 $\{1\text{-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基数} / (\text{フェノール性水酸基数} + 1\text{-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基数})\} \times 100$ である。

また、高速液体クロマトグラフィ(アジレント社製; HP-1100)により、MBS Aの6つのフェノール性水酸基が全く保護されていない未保護体、フェノール性水酸基のうち1つが保護されている1保護体、2つが保護されている2保護体、およびその他の保護体(3~6保護体)の存在比(質量%)を測定した。

その結果を表1に示す。

【0047】

[実施例1]

製造例1で得たパターン形成材料用基材(a1)と、その合計固形分量に対して、10質量%のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートと、1質量%のトリ-n-オクチルアミンとを乳酸エチル/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=40/60(質量比)に溶解し、固形分濃度が6質量%のポジ型レジスト組成物溶液を得た。

【0048】

[比較例1]

実施例1において用いたパターン形成材料用基材(a1)を、製造例2で得たパターン形成材料用基材(a2)に変えた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

【0049】

[実施例2]

実施例1において用いたパターン形成材料用基材(a1)を、製造例3で得たパターン形成材料用基材(a3)に変えた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

【0050】

[評価試験]

実施例1、2および比較例1で得られたポジ型レジスト組成物を用いて以下の評価を行った。その結果を表1に併記する。

『解像度』

ポジ型レジスト組成物溶液を、ヘキサメチルジシラザン処理を施した8インチシリコン基板上にスピナーを用いて均一に塗布し、110℃にて90秒ベーク処理(PAB)を行ってレジスト膜(膜厚150nm)を成膜した。

該レジスト膜に対し、電子線描画機(日立製HL-800D、70kV加速電圧)にて描画を行い、110℃にて90秒ベーク処理(PEB)、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の2.38質量%水溶液にて60秒現像、純水にて30秒リンスして、ラインアンドスペース(L/S)パターンを形成した。

得られたレジストパターンを測長SEMにより観察し、解像度を求めた。

実施例2においては、PABを80℃で90秒間、PEBを70℃で300秒間に変更した。

【0051】

『表面ラフネス』

ポジ型レジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン処理を施した8インチシリコン基板上にスピナーを用いて均一に塗布し、110℃にて90秒ベーク処理を行ってレジスト膜(膜厚160nm)を成膜した。

該レジスト膜に対し、電子線描画機(日立製HL-800D、70kV加速電圧)にて、現像後の膜厚が初期膜厚の約90%となる露光量($10\mu\text{C}/\text{cm}^2$)で露光し、110℃にて90秒ベーク処理、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の2.38質量%水溶液にて60秒現像、純水にて30秒リンスした。

リンス後、レジスト膜の表面を、AFM(原子間力顕微鏡: Veeco Instru

ment Inc. 社製 di Nano Scope IV/D5000) により観察し、
1 μ m 角あたりの自乗平均面粗さ (Rms) を求めた。

【0052】

【表1】

	多価フェノール化合物	分散度	保護率 (モル%)	存在比(質量%)				解像度	表面ラフネス
				未保護体	1保護体	2保護体	その他		
実施例1	MBSA	1	19.9	41.9	18.3	20.3	19.5	50nm L/S	1.98nm
実施例2	MBSA-2	1	50.1	18.8	27.6	30.9	22.7	80nm L/S	0.9nm
比較例1	MBSA	1	17.1	80.3	3.8	4.2	11.7	80nm L/S	2.62nm

【0053】

このように、実施例1のポジ型レジスト組成物は、未保護体の存在比が60質量%を越える比較例1に比べ、解像度が高く、表面ラフネスも小さかった。これに対し、比較例1は、パターン形成材料用基材全体での保護率が実施例1とほぼ同等であるにもかかわらず

- 、解像度が低く、表面ラフネスが大きかった。
- 実施例 2 においては、未保護体の存在比が低いパターン形成材料用基材を用いている為
- 、表面ラフネスが非常に低い値となっていた。
- 表面ラフネスとパターンのLERとの間に正の相関があることは、山口らの報告 (T. Yamaguchi et al., J. Photopolymer. Sci. Technol., 10 (1997) 635 など) によって指摘されており、上記結果から、実施例 1、2 のポジ型レジスト組成物を用いて得られるパターンのLERが良好であることがわかる。また、リンス後のレジスト膜表面の粗さの改善により、ディフェクトについても改善されることが十分予測される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 L E R の低減されたパターンが形成できるパターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】 2 以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が 3 0 0 ～ 2 5 0 0 である多価フェノール化合物 (x) における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている保護体 (X 1) を含有してなるパターン形成材料用基材であって、該基材中、前記多価フェノール化合物 (x) における前記フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されていない未保護体 (X 2) の割合が 6 0 質量%以下であることを特徴とするパターン形成材料用基材。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 8 2 3 0 0
受付番号	5 0 4 0 1 0 3 7 9 6 2
書類名	特許願
担当官	鎌田 枉規 8 0 4 5
作成日	平成 1 6 年 6 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000220239
【住所又は居所】	神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
【氏名又は名称】	東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

【代理人】

申請人

【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	棚井 澄雄
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	柳井 則子
----------	-------

特願 2 0 0 4 - 1 8 2 3 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社